

## **LAS SALES HIDRATADAS COMO NUEVO MATERIAL PARA SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO TÉRMICO TERMOQUÍMICO COMPACTOS Y DE ALTA DENSIDAD ENERGÉTICA**

**MARTORELL, Ingrid <sup>(1) (3)</sup>; SOLÉ, Aran <sup>(1)</sup>; BARRENECHE, Camila <sup>(1) (2)</sup>; FERNÁNDEZ, A. Inés <sup>(2)</sup>; CABEZA, Luisa F. <sup>(1)</sup>**

imartore@diei.udl.cat; lcabeza@diei.udl.cat

<sup>(1)</sup> Universitat de Lleida, GREA Innovació Concurrent, Edifici CREA, Pere de Cabrera s/n, 25001, Lleida, Spain.  
Tel: +34.973.00.35.77

<sup>(2)</sup> Universitat de Barcelona, Department of Materials Science & Metallurgical Engineering, Martí i Franqués 1-11, 08028 Barcelona, Spain

<sup>(3)</sup> Profesora Serra Húnter

### **RESUMEN**

La investigación en almacenamiento de energía térmica se está centrando en el desarrollo de nuevos materiales y procesos para obtener sistemas compactos y de alta densidad energética. Los materiales termoquímicos (TCM, del inglés Thermochemical Materials) son candidatos óptimos por sus elevados valores teóricos de densidad energética, superiores a los materiales de almacenamiento térmico sensible y latente conocidos. Otra ventaja de los TCM es que el almacenamiento se basa en mantener separados los productos de una reacción endotérmica a temperatura ambiente, facilitando el almacenamiento estacional. Por otro lado, el diseño de un sistema termoquímico presenta alta complejidad ya que deben controlarse no sólo la transferencia de calor sino también la cinética de reacción y la transferencia de masa. Además, parámetros como la solubilidad del TCM, los cambios cristalográficos y la corrosión son puntos clave para el desarrollo de materiales y sistemas termoquímicos. Por todo esto, las eficiencias experimentales están lejos de los valores teóricos.

El objetivo de este estudio es presentar las sales hidratadas como materiales TCM para sistemas de almacenamiento térmico compactos y de alta densidad energética. Se presentará un protocolo para seleccionar el TCM y se expondrán actuaciones que pueden realizarse sobre el material para mejorar sus propiedades termofísicas. También se presentarán propuestas de sistemas integrados/separados y abiertos/cerrados, analizando sus ventajas e inconvenientes.

Palabras clave: almacenamiento de energía térmica, materiales termoquímicos (TQM), sales hidratadas, edificios

## 1. Introducción

La demanda energética de la sociedad sigue aumentando mientras las reservas de combustibles fósiles son limitadas y el precio de estos combustibles irá en aumento. Por otro lado, el 44 % de toda la energía consumida en la Unión Europea se utiliza en edificios [1]. Existe pues una necesidad de reducir el consumo de energía y la contaminación medioambiental. Por todo esto, los investigadores están trabajando desde hace años en la introducción de las energías renovables así como en la mejora de la eficiencia energética de los sistemas de calefacción y refrigeración. Los sistemas energéticos deben optimizarse y la investigación en tecnologías energéticas avanzadas, nuevos materiales y sistemas es fundamental.

El almacenaje de energía térmica (TES, del inglés *Thermal Energy Storage*) es una tecnología avanzada que permite almacenar energía para utilizarse más tarde y que consta de tres etapas: carga, almacenamiento y descarga [2]. Las aplicaciones de almacenaje de energía térmica son eficientes y viables económicamente pero no se han explotado suficientemente [3]. Mientras que muchas aplicaciones de calor sensible y calor latente están ya en el mercado, los sistemas con materiales termoquímicos están aún en fase de desarrollo de prototipos y caracterización del material.

Existe una necesidad real de diseñar sistemas cada vez más compactos y de alta densidad energética. En este sentido, los materiales termoquímicos son claros candidatos. Por un lado, los materiales termoquímicos ofrecen densidades energéticas teóricas más elevadas que los materiales de cambio de fase (PCM, del inglés *Phase Change Material*) lo que permite construir tanques de almacenamiento más pequeños y por tanto sistemas más compactos. En [4] se presentan valores teóricos de densidades energéticas para calor sensible ( $100 \text{ MJ/m}^3$ ), latente ( $300\text{-}500 \text{ MJ/m}^3$ ) y termoquímico ( $4000 \text{ MJ/m}^3$ ). En [5] se afirma que aunque los valores teóricos de densidades energéticas para materiales termoquímicos están alrededor de  $4000 \text{ MJ/m}^3$  los resultados experimentales muestran valores alrededor de  $1000 \text{ MJ/m}^3$ . En [4] se presentan los volúmenes necesarios para cubrir los 6 GJ anuales necesarios en una *passive house*:  $70 \text{ m}^3$  para calor sensible,  $16 \text{ m}^3$  para calor latente y  $7 \text{ m}^3$  para termoquímico. Otras ventajas de los sistemas termoquímicos son que los productos de la reacción se almacenan separados y a temperatura ambiente, siendo un proceso óptimo para el almacenamiento térmico estacional. Por lo tanto, las pérdidas de calor durante el almacenamiento son casi cero, aunque debe tenerse en cuenta que en el momento de realizar el proceso de descarga se tendrá que calentar el TCM hasta la temperatura de reacción. La desventaja principal del almacenamiento termoquímico está en la elevada complejidad al diseñar el sistema. No sólo deben tenerse en cuenta los procesos de transferencia de calor sino también la cinética y la transferencia de masa durante la reacción. Es pues imprescindible realizar una buena selección del material termoquímico así como el consecuente diseño del reactor.

## 2. Objetivo

El objetivo principal de este estudio es desarrollar una metodología a seguir para seleccionar un material termoquímico óptimo para un sistema de almacenamiento térmico compacto y de alta densidad. Además se propondrá un diseño de sistema termoquímico para una sal hidratada.

## 3. Método de trabajo

Para desarrollar la metodología para seleccionar un material termoquímico concreto es imprescindible conocer primero cómo funciona un sistema de almacenamiento termoquímico y cómo se clasifican estos sistemas.

### 3.1. Operación de sistemas de almacenamiento termoquímico

Un sistema de almacenamiento térmico termoquímico consta de un material termoquímico (TQM) y un fluido de trabajo (generalmente agua en edificios). El ciclo de almacenamiento térmico termoquímico consta de tres procesos como se muestra en la Fig 1.: carga (la energía proveniente de una fuente energética se usa para disociar el componente C), almacenamiento (se forman A y B y se almacenan separadamente) y descarga (cuando la energía almacenada es requerida, se combinan A y B en una reacción exotérmica para regenerar el material C).

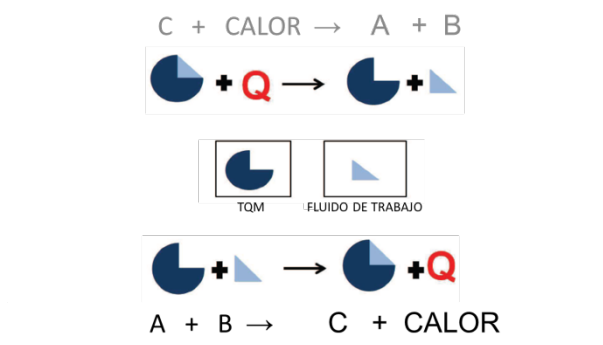


Figura 1: Carga, almacenamiento y descarga en un sistema termoquímico.

### 3.2. Clasificación de sistemas de almacenamiento termoquímico

Existen dos clasificaciones en función de dónde se coloca el material termoquímico y de dónde se almacena el fluido de trabajo.

#### Clasificación según la posición del material termoquímico: reactores integrados o separados

En la Fig. 2 se muestran los esquemas para los sistemas integrados y separados. En los sistemas integrados el reactor, donde ocurre la reacción, es también el contenedor de almacenamiento. El fluido de trabajo (B) debe circular por el interior del reactor durante la carga y la descarga. En los sistemas separados el TQM se encuentra en un tanque separado (A). En el momento de la reacción, sólo la cantidad necesaria de TQM se traslada al reactor donde entra en contacto con el fluido de trabajo (B) para producir la reacción. El producto de la reacción (C) se almacena en otro tanque distinto. El control del reactor es menos complejo pero se necesitan más tanques.

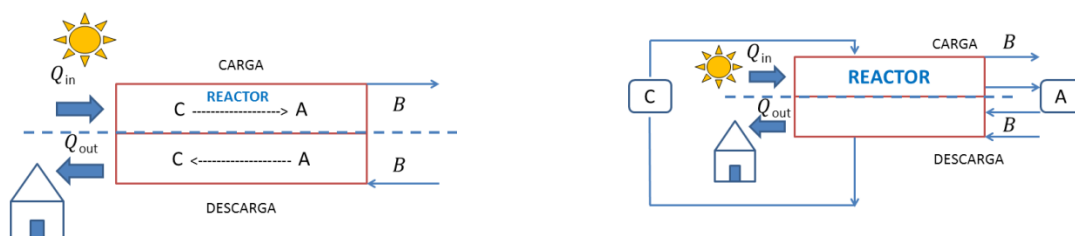


Figura 2: Reactores integrados (izquierda) y separados (derecha).

#### Clasificación según la posición del fluido de trabajo: sistemas abiertos o cerrados

En la Fig. 3 se presenta el esquema del sistema abierto y cerrado. En los sistemas abiertos el fluido de trabajo es liberado a la atmósfera (normalmente agua) y trabajan a presión atmosférica. Es imprescindible establecer si la humedad ambiental será suficiente para una velocidad de descarga adecuada, si no es así es recomendable trabajar con un humidificador adicional para asegurar que el aire tenga la humedad indicada para reaccionar con el TQM. Los sistemas cerrados son más complejos porque el fluido de trabajo circula en un ciclo cerrado, condensándose durante la fase de carga y almacenándose en un tanque. En la descarga, el fluido de trabajo pasa por un evaporador. En estos sistemas la presión de trabajo puede ajustarse.

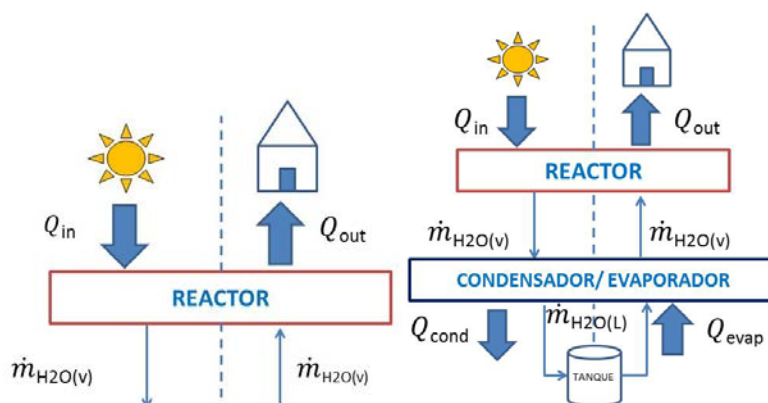


Figura 3: Sistemas abiertos (izquierda) y cerrados (derecha).

#### 4. Metodología para seleccionar un material termoquímico

Como se ha visto en la sección previa, distintos equipos están presentes en un sistema de almacenamiento termoquímico: reactor, intercambiadores de calor, tanques, evaporador, condensador, válvulas y tuberías. Para diseñar el reactor, que es el equipo más complejo, es necesario tener conocimientos de transferencia de calor, cinética de reacción y transferencia de materia. Así pues, el óptimo funcionamiento de un sistema de almacenamiento termoquímico depende claramente del material seleccionado [6, 7].

A continuación se presentan las etapas que los autores consideran necesarias para seleccionar un material termoquímico para una aplicación. Aunque los criterios de selección se presentan en forma de lista, un análisis global de todos ellos es necesario para la correcta decisión final.

##### 4.1. Toxicidad y seguridad

Se recomienda utilizar el estándar NFPA 704 para buscar la ficha de seguridad del material. Los parámetros que deben considerarse son toxicidad, riesgo de explosión, índice de inflamabilidad y comportamiento de oxidación. Se recomienda desestimar los materiales con índices iguales o superiores a 3.

##### 4.2. Densidad energética

La densidad energética ha sido tradicionalmente el criterio predominante para la selección de un material. Si el material tiene una elevada densidad energética teórica se podrá diseñar un sistema más compacto y eficiente. Esta idea puede ser una trampa porque como se ha explicado anteriormente la diferencia de densidad energética entre el valor teórico y el experimental puede ser muy grande. Así pues, considerar materiales con alta densidad energética es recomendable pero los otros aspectos presentados en esta sección deben también tenerse en cuenta para la decisión final.

Para seleccionar un material termoquímico es fundamental entender el fenómeno fisicoquímico que existe detrás. [4] clasifica los fenómenos termoquímicos en reacciones químicas y procesos de sorción (absorción y adsorción). Según [5] las reacciones químicas tienen valores de densidades energéticas superiores a los procesos de sorción. Las principales reacciones químicas estudiadas para procesos de almacenamiento termoquímico son: reacciones de hidratación, reacciones de carbonatación, descomposición del amoníaco y reacciones de oxidación de metales. Las reacciones de sales hidratadas son las que tienen valores de densidades energéticas más elevadas (Tabla 1), además de ser baratas. Otra ventaja de las sales hidratadas es que durante la hidratación (descarga) pueden dar temperaturas suficientemente elevadas para calefacción y pueden deshidratarse (carga) a temperaturas subministradas por colectores solares, lo que las hace candidatas óptimas para sistemas de almacenamiento compactos y de elevada densidad energética para edificios.

Tabla 1: Densidades energéticas de sales hidratadas.

C (solid)	A (solid)	B (gas)	Energy storage density of C (GJ/m <sup>3</sup> )
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	2.8
CaSO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	1.4
MgCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	2.5

#### 4.3. Análisis térmico

Con este análisis se obtiene información del comportamiento térmico del material durante los procesos de carga y descarga, aspecto fundamental para determinar la transferencia de calor en el reactor. Los autores recomiendan utilizar dos técnicas experimentales: (1) Calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés *Differential Scanning Calorimetry*): cambios de calor (entalpía) en función de la temperatura y el tiempo y (2) Análisis termogravimétricos (TGA, del inglés *Thermogravimetric analysis*): cambios de masa en función de la temperatura y el tiempo para determinar la evolución del TQM en los procesos de carga y descarga.

#### 4.4. Difracción de rayos X

El objetivo de esta técnica es evaluar la estructura cristalográfica de los distintos compuestos y detectar las variaciones de composición en la estructura cristalina del TQM en los procesos de carga y descarga. En [7] los autores de esta comunicación estudiaron el efecto del cambio de estructura cristalina en los procesos de carga y descarga.

#### 4.5. Microscopia electrónica

Con el microscopio electrónico (SEM) se identifican los cambios microestructurales a nivel granular. Esta información es de vital importancia porque determinará los fenómenos de transferencia de calor y masa durante el proceso de carga y descarga.

#### 4.6. Medidas de la distribución del tamaño de partícula

Estas medidas dan información del tamaño de partícula en el TQM. El tamaño de partícula tiene una influencia clara en la cinética y en la transferencia de masa del proceso de carga y descarga.

#### 4.7. Compatibilidad entre el TQM y otros materiales

Es fundamental realizar pruebas de corrosión para determinar la compatibilidad entre el TQM seleccionado y los materiales con los que se construyen los distintos equipos de los sistemas de almacenamiento térmico termoquímico. En el grupo de investigación GREa se ha diseñado y

construido el primer equipo experimental (ver Fig. 3) que permite estudiar el fenómeno de corrosión en metales en contacto con TQM en condiciones de vacío.

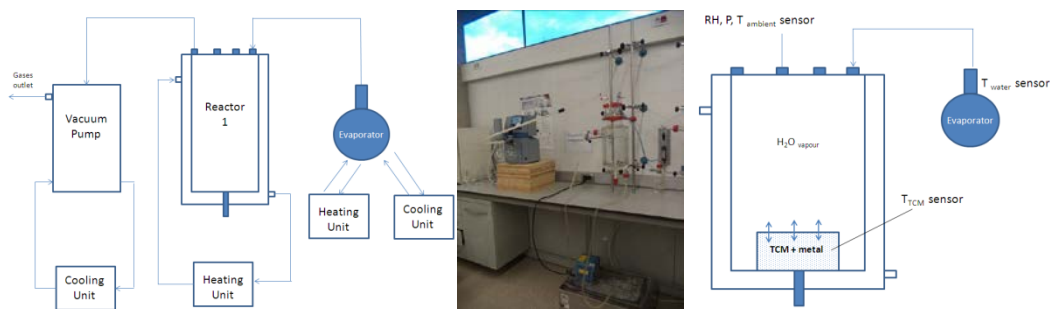


Figura 4: Equipo experimental para estudiar corrosión en vacío.

#### 4.8. Ciclado térmico

Existen equipos de ciclado donde se introduce el TQM y se programan un número elevado de ciclos (carga/descarga) para estudiar los fenómenos de reversibilidad y degradación del TQM. Este aspecto es tradicionalmente poco evaluado y es de suma importancia para la viabilidad de un sistema térmico termoquímico. Un TQM que se degrada en pocos ciclos, puede no ser de interés para una aplicación real. Debe también tenerse aquí en cuenta el hecho que en muchos casos los sistemas de almacenamiento térmico termoquímicos son diseñados para procesos estacionales donde el número de ciclos anuales es pequeño.

#### 4.9. Disponibilidad y coste

Es evidente que estos dos aspectos son muy importantes a la hora de seleccionar un TQM. En el coste habrá que tener en cuenta estudios de LCA (*Life Cycle Analysis*) y las emisiones de  $\text{CO}_2$ .

### 5. Propuesta de un sistema termoquímico con sal hidratada

El material seleccionado para presentar una propuesta de sistema de almacenamiento termoquímico es el sulfato de magnesio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Las razones de su elección son: por su elevada densidad energética teórica ( $2.8 \text{ GJ/m}^3$  of  $\text{MgSO}_4$ ), no es tóxico, es económico y además la temperatura de carga (alrededor de  $122^\circ\text{C}$ ) permite usar colectores solares y ser un claro candidato para el almacenamiento térmico estacional.

En la Fig. 5 se muestran los resultados del análisis térmico de este TQM con DSC y TGA. En el DSC se detectan dos picos endotérmicos en los rangos  $35\text{--}45^\circ\text{C}$  y  $55\text{--}150^\circ\text{C}$  para el proceso de deshidratación, indicando que esta reacción es apropiada para almacenar energía. Por otro lado los resultados con el TGA muestran la pérdida de una molécula de agua en el rango  $35\text{--}45^\circ\text{C}$  y la pérdida de seis moléculas de agua más en el rango  $55\text{--}150^\circ\text{C}$ .

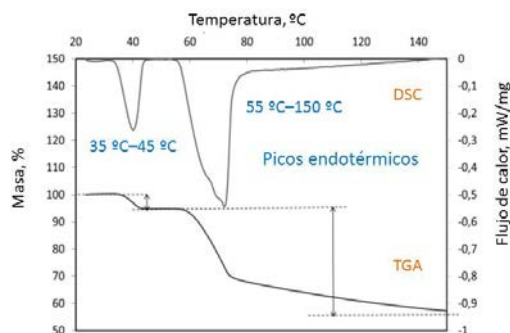


Figura 5: Análisis térmico del  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : DSC y TGA (basada en [8]).

La propuesta del sistema de almacenamiento térmico termoquímico consiste en un sistema cerrado y separado. Se escoge un sistema cerrado porque en investigaciones previas [8] se ha determinado que la reacción de hidratación no es posible a presión atmosférica. Para este caso, un valor de presión del agua de 13 mbar sería el elegido. La elección de un sistema separado viene determinada por el hecho que de esta forma se necesita un reactor más pequeño donde será más fácil controlar los fenómenos de transferencia de calor, masa así como la cinética de reacción. En la Fig. 6 se muestran los equipos necesarios para un sistema de almacenamiento térmico estacional con sulfato de magnesio heptahidratado en el proceso de carga. Durante el verano la energía que proviene de los colectores solares se utiliza para deshidratar el magnesio heptahidratado (temperatura de deshidratación de 122 °C). El sulfato de magnesio producido en el reactor se almacena en un tanque y el vapor de agua producto de la deshidratación se condensa y almacena en otro tanque. El calor de la condensación del agua puede disiparse al ambiente o en un pozo geotérmico.

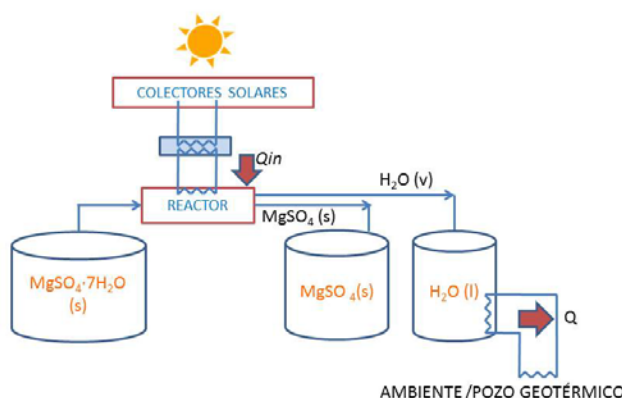


Figura 6: Propuesta de sistema de almacenamiento termoquímico con  $MgSO_4$ : carga.

En la Fig. 7 se presenta el proceso de descarga que se produce en invierno cuando el calor almacenado en verano es necesario para ACS y/o calefacción. El pozo geotérmico suministra la energía necesaria para evaporar el agua almacenada en el tanque durante el verano. Para ello se suministra vapor de agua a 13 mbar (utilizando un pozo geotérmico). El agua evaporada se conduce al reactor donde también llega el sulfato de magnesio y se hidrata para regenerar el sulfato de magnesio heptahidratado. El proceso de hidratación es exotérmico.

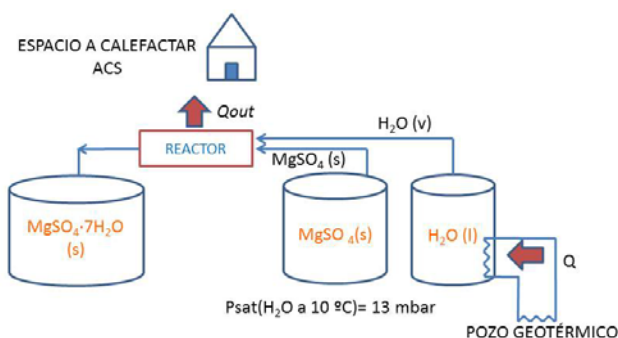


Figura 7: Propuesta de sistema de almacenamiento termoquímico con  $MgSO_4$ : descarga.

## 6. Conclusiones y consideraciones finales

La elección del material termoquímico para el diseño de un sistema de almacenamiento térmico termoquímico es una etapa crítica para el éxito de una instalación compacta y de alta densidad

energética. En este sentido, los autores presentan una serie de aspectos a considerar de forma conjunta a la hora de seleccionar un TQM para edificios. Estos son:

- Toxicidad y seguridad.
- Densidad energética: es importante realizar ensayos para determinar la diferencia entre el valor de densidad energética teórica y experimental.
- Análisis térmicos: El DSC para determinar los picos endotérmicos y exotérmicos de los procesos de carga y descarga y por lo tanto tener información sobre el calor absorbido y liberado. El TGA para determinar la evolución del TQM en los procesos de carga y descarga. En el caso de las sales hidratadas el TGA da información sobre las moléculas de agua que se van perdiendo o ganando en los procesos de deshidratación e hidratación, respectivamente.
- Difracción de rayos X, Microscopia electrónica y distribución de tamaño de partícula: estas tres pruebas dan información relevante sobre la estructura cristalográfica del TQM así como su porosidad, siendo factores de suma importancia principalmente en la transferencia de masa y cinética en el reactor.
- Compatibilidad entre el TQM y los materiales con los que estará en contacto: es necesario realizar ensayos de corrosión entre el TQM y los materiales del reactor, de los tanques, y de los distintos equipos con los que estará en contacto en el sistema.
- Ciclado térmico: con esta técnica experimental se tendrá información sobre la estabilidad del TQM a largo plazo.
- Disponibilidad y coste.

Las sales hidratadas son óptimas candidatas como TQM para edificios por su elevada densidad energética, su estabilidad térmica, su nula toxicidad y su bajo coste. Por otro lado, pruebas realizadas hasta el momento demuestran que presentan limitaciones en el proceso de descarga, principalmente por la aglomeración del TQM. Es pues necesario en un futuro seguir investigando con estos materiales. En esta comunicación se presenta una propuesta de sistema de almacenamiento térmico termoquímico compacto y de alta densidad utilizando la sal hidratada sulfato de magnesio heptahidratado. En concreto se muestra el diseño de un sistema cerrado y separado.

## 7. Agradecimientos

Aran Solé agradece al Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya por su beca de investigación. Los autores quieren agradecer la Generalitat de Catalunya por la mención de calidad al grupo de investigación GREA (2009 SGR 534). El trabajo está parcialmente financiado por el gobierno de España (ENE2011-22722). Esta investigación también ha sido financiada por el European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) a través de n° PIRSES-GA-2013-610692 (INNOSTORAGE).

## 8. Referencias

- [1] <http://www.glassforeurope.com/en/issues/faq.php>.
- [2] MEHLING, H. CABEZA, L.F. Heat and cold storage with PCM, An up to date introduction into basics and applications. Springer. ISBN: 978-3-540-68556-2, 2008.
- [3] PAKSOY, H. Ö. Thermal energy storage for sustainable energy consumption. Fundamentals, case studies and design. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2007.
- [4] TATSIDJODOUNG, P. LE PIERRES, N. LUO, L. A review of potential materials for thermal energy storage in building applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, vol. 18, pp. 327-349.
- [5] DING, Y. RIFFAT, S.B. Thermochemical energy storage technologies for building applications: a state-of-the-art review. International Journal of Low-Carbon Technologies 2013, vol. 8, pp. 106–116.



- [6] N'TSOUKPOE, K.E. SCHMIDT, T. RAMMELBERG, H. U. WATTS B. A. RUCK W. K. L. A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage. *Applied Energy*, 2014, vol. 124, pp. 1-16.
- [7] SOLÉ, A., FONTANET, X., BARRENECHE, C., FERNÁNDEZ, A.I., MARTORELL, I., CABEZA, L.F. Requirements to consider when choosing a thermochemical material for solar energy storage. *Solar Energy*, 2013, vol. 97, pp. 398-404.
- [8] FERCHAUD, C.J. ZONDAG, H.A. VELDHUIS, J.B.B. BOER, R. "Study of reversible water vapour sorption process of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  under the conditions of seasonal solar heat storage". En *Actas INNOSTOCK, The 12th International Conference on Energy Storage* (Lleida, 15, 16, 17 y 18 de mayo de 2012).